

PRODUCTION OF REINFORCED POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

Patent number: JP6313045
Publication date: 1994-11-08
Inventor: MURAKAMI ATSUSHI others: 02
Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD
Classification:
- international: C08J3/20; B29B7/00; C08K3/00; C08L77/00
- european:
Application number: JP19930102025 19930428
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP6313045

PURPOSE: To stably produce a reinforced polyamide resin composition having excellent strength, rigidity, molding fluidity and surface appearance.

CONSTITUTION: This method is to produce a polyamide resin composition comprising 30-60wt.% of a polyamide resin and 70-40wt.% of an inorganic filler. The polyamide resin is melted and mixed with an inorganic filler while reducing melt viscosity of the polyamide resin to 200 poise to 700 poise at (melting point+20) deg.C at 1,000sec<-1> shear rate to produce the objective reinforced polyamide resin composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

Reference (5)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-313045

(43)公開日 平成6年(1994)11月8日

| | | | | |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 J 3/20 | CFG B | 9268-4F | | |
| B 2 9 B 7/00 | | 9350-4F | | |
| C 0 8 K 3/00 | | | | |
| C 0 8 L 77/00 | KKQ | 9286-4J | | |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

| | | | |
|----------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平5-102025 | (71)出願人 | 000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| (22)出願日 | 平成5年(1993)4月28日 | (72)発明者 | 村上 敏史 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成 工業株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 永石 修身 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成 工業株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 山本 俊彦 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成 工業株式会社内 |

(54)【発明の名称】 強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法

(57)【要約】

【目的】 強度、剛性と共に成形流動性や表面外観にも優れた強化ポリアミド樹脂組成物を安定的に製造できる方法を提供する。

【構成】 ポリアミド樹脂30～60重量%と無機充填剤70～40重量%から成るポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、該ポリアミド樹脂を溶融させて、該ポリアミド樹脂の溶融粘度を(融点+20)℃、1000sec⁻¹の剪断速度で200ボイズ～700ボイズに低下させながら、無機充填剤を配合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法、及び上記方法で製造された強化ポリアミド樹脂組成物。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリアミド樹脂30～60重量%と無機充填剤70～40重量%から成るポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、該ポリアミド樹脂を溶融させて、該ポリアミド樹脂の溶融粘度を(融点+20)℃、1000sec⁻¹の剪断速度で200ポイズ～700ポイズに低下させながら、無機充填剤を配合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】ポリアミド樹脂30～60重量%と無機充填剤70～40重量%から成るポリアミド樹脂組成物であって、該ポリアミド樹脂を溶融させて、該ポリアミド樹脂の溶融粘度を1000sec⁻¹の剪断速度で200ポイズ～700ポイズに低下させながら、無機充填剤を配合することによって得られた強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】無機充填剤がガラス繊維であることを特徴とする請求項1に記載の強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】無機充填剤がガラス繊維であることを特徴とする請求項2に記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】無機充填剤が、ウォラストナイト、焼成力オリン、タルク、マイカ、チタン酸カリウム、酸化チタンから選ばれる少なくとも1種類以上であることを特徴とする請求項1に記載の強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】無機充填剤が、ウォラストナイト、焼成力オリン、タルク、マイカ、チタン酸カリウム、酸化チタンから選ばれる少なくとも1種類以上であることを特徴とする請求項2に記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項7】無機充填剤が、ガラス繊維とウォラストナイト、焼成力オリン、タルク、マイカ、チタン酸カリウム、酸化チタンから選ばれる少なくとも1種類以上との組み合わせであることを特徴とする請求項1に記載の強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

【請求項8】無機充填剤が、ガラス繊維とウォラストナイト、焼成力オリン、タルク、マイカ、チタン酸カリウム、酸化チタンから選ばれる少なくとも1種類以上との組み合わせであることを特徴とする請求項2に記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法に関するものであって、より詳しくは強度、剛性と共に成形流動性や表面外観にも優れた強化ポリアミド樹脂組成物を安定的に製造できる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド樹脂は、ガラス繊維を始めとする無機充填剤による補強効果が優れることから自動車機構部品や電気・電子部品に用いられている。このよう

10

20

30

40

50

な強化ポリアミド樹脂の機械的特性例えば強度、剛性を向上させるには、無機充填剤の配合割合を高くする必要がある、しかしながら、従来の強化ポリアミド樹脂は、無機充填剤の配合割合を高くすると成形流動性が悪くなり、大型部品や複雑形状部品の成形が困難になるばかりか、無機充填剤が成形品表面に浮きて表面外観を損ねていた。特開平4-77554号公報には、このような強化ポリアミド樹脂の成形流動性や成形品の表面外観を改良するため、重合時の水分コントロールによって低粘度のポリアミドを用いることが述べられている。しかしながら、この低粘度ポリアミドを用いて、通常の押出機で無機充填剤を配合する場合、この低粘度ポリアミドのオートクレーブやベッセルからの払い出しが困難で收率が低下するばかりか、低粘度ポリアミドのペレットサイズが不均一になり、押出機への供給時の負荷変動の原因となり、必ずしも安定的に強化ポリアミド樹脂が得られるとはいがたい。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、強度、剛性と共に成形流動性や表面外観にも優れた強化ポリアミド樹脂組成物を安定的に製造できる方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリアミド樹脂30～60重量%と無機充填剤70～40重量%から成るポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、該ポリアミド樹脂を溶融させて、該ポリアミド樹脂の溶融粘度を(融点+20)℃、1000sec⁻¹の剪断速度で200ポイズ～700ポイズに低下させながら、無機充填剤を配合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造方法であり、本製造方法により上記課題が達成できる。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のポリアミド樹脂の溶融粘度は、本発明の製造方法によって最終的に得られた強化ポリアミド樹脂組成物中のポリアミド樹脂の溶融粘度であり、絶乾時、(融点+20)℃、剪断速度1000sec⁻¹の条件で測定したときの粘度をいう。簡便には、無機充填剤を配合せずに押出機で溶融混練して得られたポリアミド樹脂の上記条件での溶融粘度で代替することができる。このような溶融粘度は、フローテスターーやキャビログラフを用いて測定することができ、測定されたデータは、公知の手法で補正するのが好ましい。

【0006】また上記測定条件での溶融粘度と溶液粘度との関係がわかっていれば、溶液粘度で代替しても良い。本発明のポリアミド樹脂の溶融粘度は、ナイロン66の場合、ASTM D789での蟻酸粘度(VR)で、14～33に相当する。無機充填剤を配合するときのポリアミド樹脂の溶融粘度は、(融点+20)℃、1000sec⁻¹の剪断速度で200ポイズ～700ポイズ

ズである。200ポイズ以下では、無機充填剤の分散が良好にならぬ、得られた強化ポリアミド樹脂組成物の物性が低くなり、700ポイズ以上では、得られた強化ポリアミド樹脂組成物の成形流動性やその表面外観が悪くなる。

【0007】本発明の製造方法は、通常の2軸押出機を用いて、トップフィードよりポリアミド樹脂を供給し、該ポリアミド樹脂を溶融後、サイドフィードより無機充填剤を配合する。ポリアミド樹脂と無機充填剤をドライブレンドして、単軸押出機等で配合する方法も知られているが、特に無機充填剤がガラス繊維のような繊維状物の場合、ポリアミド樹脂を溶融させるまでの繊維の破損が激しく、またサージングやペントアップ等の押出不良現象が発生し易く好ましくない。

【0008】トップフィードより供給するポリアミド樹脂は、ジカルボン酸とジアミンの重縮合物、ω-アミノ酸の自己縮合物、環状ラクタムの開環重合物等であり、具体的には、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン610の脂肪族ポリアミド樹脂や、吸水特性、耐熱性、表面外観等を更に改良するため、主鎖に芳香環を有するポリアミドでも良く、これらの共重合樹脂及びブレンド樹脂でもよい。これらのポリアミドの溶融粘度は、オートクレーブやベッセルからの払い出しが安定運転でき、ペレットの粒径が均一になるほどに高められていてよく、ナイロン66の場合、ASTM D789での蟻酸粘度(VR)で37~50である。

【0009】トップフィードより供給されたポリアミド樹脂は、2軸押出機のバレルからの熱と、スクリューによる剪断発熱によって溶融され、更に低分子量化され、本発明の溶融粘度に低下する。ポリアミド樹脂の低分子量化方法はトップフィードより供給されるポリアミド樹脂を吸水させて加水分解する方法と、ポリアミド樹脂と共にアミンやカルボン酸をトップフィードより供給してアミド交換する方法が用いられるが、トップフィードからの逃散、更にはそれによる重縮合等による粘度ばらつきを抑制する目的で芳香環やナフタレン環を持つ高沸点、高分解温度のアミンやカルボン酸を添加するのが好ましい。更に少量添加での粘度低下、あるいは粘度低下後の末端基バランス等からジアミンやジカルボン酸を添加するのが特に好ましい。具体的にはパラキシリレンジアミン、メタキシリレンジアミン、テレフタル酸、イソフタル酸等である。本発明の溶融粘度は、トップフィードより供給するポリアミド樹脂の初期の粘度、添加するアミン、カルボン酸の種類や、スクリュー回転数、吐出量などの運転条件によって変わるが0.5~2重量部添加することで本発明の溶融粘度に到達する。また特にジアミンやジカルボン酸を添加したとき、溶融粘度が低下したポリアミド樹脂の末端基は、その反応率に応じてそれぞれアミノ基、カルボキシル基が増大する。よって造

粒後の、例えば射出成形時の再溶融することによる粘度(分子量)の増大を抑制する目的で、トップフィードするポリアミド樹脂の末端基は溶融粘度低下後の末端基のバランスが崩れるように設定するのが好ましい。つまりジアミンを添加する場合はアミノ末端基の方が多いポリアミド樹脂を、ジカルボン酸を添加する場合はカルボキシル基末端基の方が多いポリアミド樹脂をトップフィードより供給すると、得られた強化ポリアミド樹脂組成物の粘度が安定し、特に好ましい。

【0010】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物中の無機充填剤の量は、40~70重量%である。40重量%未満では強度、剛性などの機械的特性が低く、本発明の目的ではない。また70重量%を越えると、原理的に限界があり、均一な混合分散が達成できない。無機充填剤としてガラス繊維を用いる場合、ガラス繊維の形状としては任意のものが用いられるが、供給精度等の点から長さ1mm~6mmのチョップドストランドの短纖維が好ましい。これらのガラス繊維長は、2軸押出機のスクリューデザイン、スクリュー回転数、吐出量などの運転条件、ガラス繊維の配合前の予熱等により最適にコントロールされる。

【0011】無機充填剤としてウォラストナイト、焼成カオリン、タルク、マイカ、チタン酸カリウム、酸化チタンを用いる場合、それらの形状としては任意のものを用いることができる。またポリアミド樹脂との接着性を向上させるため、これらの無機充填剤は、カップリング剤等で表面処理したものを用いるのが好ましい。無機充填剤として、ガラス繊維とウォラストナイト、焼成カオリン、タルク、マイカ、チタン酸カリウム、酸化チタンから選ばれる少なくとも1種類以上の組み合わせを用いる場合、ポリアミド樹脂への配合方法は、一括して供給する方法やそれぞれ別々に多段供給する方法が用いられる。

【0012】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂に添加される公知の物質、例えば熱可塑性樹脂、相溶化剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤、帶電防止剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤、潤滑剤、結晶化促進剤、ガラスピース、シリカを本発明の目的を損なわない範囲で含有していても良い。これらの配合方法は、トップフィードよりポリアミド樹脂と共に配合する方法や無機充填剤と共に配合する方法が用いられる。

【0013】

【実施例】以下、実施例で本発明の強化ポリアミド樹脂組成物を、ポリアミド樹脂としてナイロン66を利用した場合を例にして詳述する。これらの例は、例示のために示すもので本発明はこれらに限定されない。なお、実施例に記載した強化ポリアミド樹脂組成物の評価は、次の方法に従って実施した。

(1) 溶融粘度

5

旭化成工業(株)製レオナ1200(蟻酸粘度37)、同レオナ1300(蟻酸粘度46)、更にアジピン酸とヘキサメチレンジアミンの塩に対ポリマーで0.58重量%の酢酸を添加して重縮合したナイロン66(蟻酸粘度22)を、島津製作所製島津フローテスターCFT-500形(ノズル形状:L/D=1/1)を用いて、2*

$$\text{Log } \eta = 0.0285 * \text{VR} + 1.891$$

6

* 85°Cで荷重を変えて流量を測定し、剪断速度と溶融粘度を算出し、両者の関係から剪断速度1000 sec⁻¹での溶融粘度を読みとった。次いで、この溶融粘度と蟻酸粘度を回帰し、以下の式を得た。

【0014】

【数1】

$\eta : 285^{\circ}\text{C}, 1000 \text{ sec}^{-1}$ での溶融粘度

VR: 蟻酸粘度

【0015】以下、溶融粘度の評価は、実施例、比較例で得た強化ポリアミド樹脂ペレットの蟻酸粘度を、ASTM D789に従って測定し、上式から溶融粘度を算出した。

(2) 灰分

実施例、比較例で得た強化ポリアミド樹脂ペレットを650°Cの電気炉に45分間投入して、樹脂分を焼却し、前後の重量から、灰分を算出した。

(3) 機械的物性

実施例、比較例で得た強化ポリアミド樹脂ペレットを、東芝機械(株)製IS150E射出成形機を用いて、スクリュー回転数150 rpm、樹脂温度300°Cの成形条件で、厚み3mmのASTM1号ダンベルとASTM短冊を成形し、ASTM D638、D790、D256に従って引張試験、曲げ試験、アイソット試験を行った。

(4) 成形流動性

実施例、比較例で得た強化ポリアミド樹脂ペレットを、東芝機械(株)製IS150E、またはIS90B射出成形機を用いて、スクリュー回転数150 rpm、樹脂温度300°C、射出圧力670 kg/cm²の成形条件で、幅15 mm、厚み2 mmのスパイラルフロー長さ(SFD)を測定した。

(5) 表面外観

上記(3)で得た成形品の表面外観を目視で判断すると共に、HORIBA製グロスチェックカーリG-320を用いて表面光沢を測定した。

【0016】

【実施例1】本実施例では、まず、旭化成工業(株)製レオナ1200(蟻酸粘度37、アミノ末端基27ミリ当量/kg、カルボキシル基末端基122ミリ当量/kg)100重量部に三井石油化学工業(株)製テレフタル酸を1重量部ドライブレンドし、池貝鉄工(株)製PCM45Φ2軸押出機(設定温度280°C、スクリュ回転数60 rpm)のトップフィードに12 kg/hで供給した。この状態でペレットサンプリングをした後、C5ゾーンより、旭ファイバーグラス(株)製ガラス繊維チョップドストランド(03JAF-T-2A)を18 k

50

g/hで供給し、紡口より押し出されたストランドをベレタイズして、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂を得た。上述の方法で評価した結果を表1に示す。

【0017】

【実施例2】旭化成工業(株)製レオナAYR(蟻酸粘度46、アミノ末端基77ミリ当量/kg、カルボキシル基末端基47ミリ当量/kg)を用い、三菱ガス化学(株)製メタキシリレンジアミンをFURUEサイエンス(株)製ローラーポンプRP-N3を使用して、上記ポリアミド樹脂100重量部に対して1重量部になるようトップフィードより添加した以外は、実施例1と同様にガラス繊維強化ポリアミド樹脂を得た。上述の方法で評価した結果を表1に示す。

【0018】

【実施例3】トップフィードするポリアミド樹脂として旭化成工業(株)製レオナ1200を用いた以外は実施例2と同様の方法でガラス繊維強化ポリアミド樹脂を得た。上述の方法で評価した結果を表1に示す。

【0019】

【比較例1】旭化成工業(株)製レオナ1200のみをトップフィードより供給した以外は、実施例1と同様の方法でガラス繊維強化ポリアミド樹脂を得た。上述の方法で評価した結果を表1に示す。

【0020】

【比較例2】アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの塩に対ポリマーで0.58重量%の酢酸を添加して重縮合したナイロン66(蟻酸粘度22)を用いた以外は、比較例2と同様の方法でガラス繊維強化ポリアミド樹脂を得た。この際、上記実施例と同様な運転条件にも関わらず、サーボングが発生し、運転は不安定であった。

【0021】

【実施例4】旭化成工業(株)製レオナ1200(蟻酸粘度37、アミノ末端基27ミリ当量/kg、カルボキシル基末端基122ミリ当量/kg)100重量部に三井石油化学工業(株)製テレフタル酸を1.5重量部ドライブレンドし、WERNER & PFLIEDERER社製ZSK40Φ2軸押出機(設定温度290°C、スクリュ回転数200 rpm)のバレルNo1に36 kg/

7

hで供給した。更にバレルNo.6より旭ファイバーグラス製ガラス繊維チョップドストランド(03JAFT-2A)を6kg/hrで供給し、更にバレルNo.8より、シランカップリング剤(信越シリコーン社製KBE1003)を2重量部(下記焼成カオリンに100重量部に対して)添加して、予め表面処理した焼成カオリン(ENGELHARD社製SATINTONE No.1)を18kg/hrで供給して、強化ポリアミド樹脂組成物を得た。上述の方法で評価した結果を表2に示す。

【0022】

【比較例3】トップフィードより供給するポリアミド樹脂を、旭化成工業(株)製レオナ1402(蟻酸粘度4.5)に5重量%の旭化成工業(株)製2300(ナイロン6)をドライブレンドしたポリアミド樹脂をバレルNo.1に供給する以外は実施例4と同様の方法で強化ポリアミド樹脂組成物を得た。上述の方法で評価した結果を表2に示す。

【0023】

【実施例5】旭化成工業(株)製レオナ1200(蟻酸

8

粘度3.7、アミノ末端基27ミリ当量/kg、カルボキシル基末端基122ミリ当量/kg)100重量部に三井石油化学工業(株)製テレフタル酸を1重量部ドライブレンドし、WERNER&PFLEIDERER社製ZSK402軸押出機(設定温度290℃、スクリュ回転数200rpm)のバレルNo.1に24kg/hで供給した。更にバレルNo.6より、旭ファイバーグラス製ガラス繊維チョップドストランド(03JA416)を18kg/hrで供給し、更にバレルNo.8より、マイカ(レブコ社製S-200T)を18kg/hrで供給して強化ポリアミド樹脂組成物を得た。上述の方法で評価した結果を表2に示す。

【0024】

【比較例4】トップフィードより供給するポリアミド樹脂を、旭化成工業(株)製レオナ1200に変更した以外は実施例5と同様の方法で強化ポリアミド樹脂組成物を得た。上述の方法で評価した結果を表2に示す。

【0025】

【表1】

9

10

| | 実施例1 | 実施例2 | 実較例3 | 比較例1 | 比較例2 |
|----------------------------|----------|-----------|----------|----------|----------|
| 運転状況 | 安定 | 安定 | 安定 | 安定 | 不安定 |
| 蟻酸粘度 | | | | | |
| 樹脂のみ | 20 | 30 | 19 | 35 | 22 |
| GF配合後 | 19 | 29 | 19 | 34 | 21 |
| 成形品 | 18 | 29 | 24 | 33 | 21 |
| 溶融粘度(ボイズ) | | | | | |
| 樹脂のみ | 289 | 557 | 271 | 774 | 330 |
| GF配合後 | 254 | 522 | 271 | 724 | 309 |
| 灰分 重量% | 59 | 57 | 60 | 57 | 56 |
| 曲げ弾性率(kg/mm ²) | 1780 | 1680 | 1820 | 1740 | 1680 |
| 曲げ強度 (kg/mm ²) | 39.1 | 33.5 | 36.4 | 38.9 | 37.2 |
| 引張強度 (kg/mm ²) | 25.2 | 22.5 | 25.1 | 25.4 | 25.6 |
| アイガト衝撃強度 (kgcm/cm) | 13.4 | 12.1 | 13.3 | 14.6 | 15.1 |
| SFD (cm) | 43 | 30 | 41 | 21 | 44 |
| 表面外観 | | | | | |
| GF浮き グロス値 | 無し 63 | わずか 47 | 無し 51 | 有り 36 | 無し 56 |

【0026】

【表2】

11

12

| | 実施例4 | 比較例3 | 実施例5 | 比較例4 |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|
| 蟻酸粘度 | 22 | 52 | 18 | 35 |
| 溶融粘度(ポイズ) | 330 | 2360 | 254 | 774 |
| 灰分 重量% | 40 | 40 | 60 | 60 |
| 曲げ弾性率(kg/mm ²) | 660 | 660 | 1800 | 1810 |
| 曲げ強度 (kg/mm ²) | 19 | 20 | 31 | 32 |
| SFD (cm) | 69 | 32 | 41 | 20 |
| 表面外観 GF浮き グロス値 | 無し 80 | 有り 72 | 無し 61 | 有り 44 |

【0027】

【発明の効果】表1、表2に示されるように、本発明によれば、高剛性、高強度で、且つ成形流動性、表面外観に優れた、強化ポリアミド樹脂組成物が安定的に得られ、傘の骨、机の足、シャフトのような長尺部品や、工

ンジンマウント、各種プラケット、タイヤ中子、クラッチペダル、アクセルペダル、シリンダーへッドカバー、エンジン遮蔽カバー、インテークマニホールドのような自動車大型部品、スイッチのような電気部品に好適に用いられる。